

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 03 - 0012 - 03

间二氯苯水解产物中间苯二酚、间氯苯酚 含量的测定^{*}

张 跃, 杨慧慧, 严生虎, 沈介发, 刘建武

(江苏工业学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用高效液相色谱法测定间二氯苯水解产物中间苯二酚、间氯苯酚的含量, 以 C_{18} 为固定相, V (异丙醇) : V (水) = 80 : 20 为流动相, 检测波长为 273 nm。回收率为 95.72 % ~ 106.84 %, 相对标准偏差为 2.99 ~ 5.38 ($n=7$), 测定数据重复性好, 灵敏度高, 变异系数满足分析要求。

关键词: 高效液相色谱法; 外标法; 间苯二酚; 间氯苯酚

中图分类号: O 657.72

文献标识码: A

Determination of Resorcinol Purity in the Hydrolysate of *m* - Dichlorobenzene by High Performance Liquid Chromatography

ZHANG Yue, YANG Hui - hui, YAN Sheng - hu, SHEN Jie - fa, LIU Jian - wu

(Research Institute of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract : A reversed - phase high performance liquid chromatographic method was used to detect resorcinol and *m* - chlorophenol. A C_{18} column was used and mobile phase was V (isopropanol) : V (water) = 80 : 20. The wavelength 273 nm was selected. The recoveries were 95.72 % - 106.84 % and the RSD were 2.99 - 5.38 ($n=7$).

Key words : high performance liquid chromatography; external standard method; resorcinol; *m* - chlorophenol

间苯二酚和间氯苯酚都是重要的有机化工原料及中间体, 间苯二酚主要用于生产汽车轮胎帘子布浸胶、胶料混炼添加剂及木材胶合板用高性能粘合剂^[1]。间氯苯酚主要用于合成染料、药物和杀菌剂等^[2]。间二氯苯的水解产物中含有间氯苯酚、间苯二酚和间二氯苯, 这 3 种物质的分离检测, 目前尚无便捷准确的方法可循。为了快速准确地检测出间二氯苯水解产物中的间苯二酚、间氯苯酚的含量, 建立了用高效液相色谱对水解产物进行分析的方法, 在本文选择的条件下能将 3 种物质在色谱图

上——分开, 分别定量, 且具有良好的重现性和回收率, 可用于实际样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Syltech 型高压液相色谱仪, 包括 M500 型单元泵、Model 500 紫外可见光检测器、和 7725i 手动进样阀; 色谱工作站; 微量注射器: 50 μ L。甲醇: 高效液相色谱专用 (SCRC 国药集

* 收稿日期: 2007 - 03 - 06

基金项目: 中国石化科技开发项目 (J205009)

作者简介: 张跃 (1964 -), 男, 江苏常州人, 副研究员, 博士。

团化学试剂有限公司)；二次蒸馏水；间苯二酚标准品(上海三爱思试剂有限公司)：含量 99.5 %；间氯苯酚标准品(上海三爱思试剂有限公司)：含量 99.5 %。

1.2 色谱条件

色谱柱：Zorbax C18 柱 i. d. 4.6 mm × 250 mm (上海棱谱仪器仪表有限公司)；流动相 V (异丙醇) V (水) = 80 20；流速 0.5 mL/min；柱温：室温；检测波长：273 nm；进样量：20 μL；定量分析方法为外标法。在上述色谱条件下，间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯的相对保留时间分别为 6.065 min、7.440 min、12.657 min。

1.3 实验步骤

首先用真空抽滤装置滤除水和异丙醇中的杂质，并用超声波清洗器除气 15 min 以上；分别配制不同质量浓度的间二氯苯、间氯苯酚、间苯二酚标准溶液，当仪器条件稳定、基线平稳后(约 30 min)，用微量注射器(50 μL)吸取 40 μL 样液注入 20 μL 定量管，旋动进样开关进样，每个样平行进样 3 次。用 N2 000 色谱数据工作站采集数据并存储谱图。

2 结果与讨论

2.1 混合样品的高效液相色谱图

在 1.2 所述色谱条件下，分别注射一定量间二氯苯、间氯苯酚、间苯二酚标准溶液。由色谱图知，它们出峰次序依次是间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯，保留时间分别为 6.065 min、7.440 min、12.657 min。当将间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯混合后进样，从图 1 中可明显看出，3 种组分色谱峰峰形较好，能完全分离。

2.2 测定波长的选择

配制间二氯苯、间氯苯酚、间苯二酚标准溶液，测紫外吸光度^[3,4]，波长范围为 200 ~ 400 nm，以异丙醇/水溶液作参比。间二氯苯、间氯苯酚、间苯二酚在 270 nm 左右均有较大吸收峰，峰形宽而平，且异丙醇等在此范围内无吸收，综合考虑选择 273 nm 作为测定波长。

2.3 流动相的选择

在选用甲醇/水^[5~7]、乙腈/水体系做流动相

时，间苯二酚、间氯苯酚和间二氯苯出峰能完全分开，但是间氯苯酚、间二氯苯拖尾严重，且分析时间太长。选用异丙醇/水体系作流动相时，间苯二酚、间氯苯酚和间二氯苯出峰能分开，峰形较好，且分析时间较短，所以选择异丙醇水溶液作为流动相。在确定采用异丙醇/水体系作流动相后，改变异丙醇与水的比例来改变流动相的极性^[8,9]，使间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯能够很好的分离。选用了 V (异丙醇) V (水) 分别为：90 10、80 20、70 30、60 40、50 50 做流动相，对间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯混和溶液进行分离，结果表明 V (异丙醇) V (水) = 80 20 做流动相的分离效果最好。

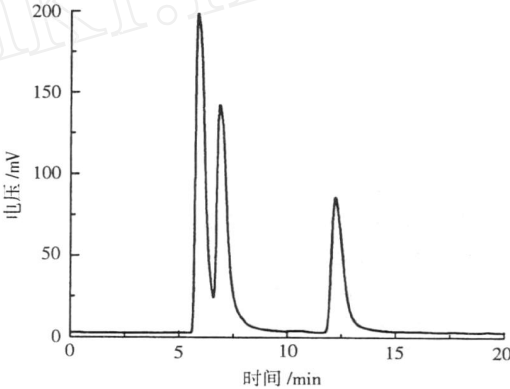


图 1 混合样品的高效液相色谱图

Fig. 1 The HPLC chromatogram of mixed samples

2.4 标准曲线的绘制

精密称取间苯二酚 0.100 0 g (精确至 0.000 2 g)，用水溶解后定容于 100 mL 容量瓶中，再精密吸取 10 mL，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，即得浓度为 100 μg/mL 的间苯二酚标准溶液。精密吸取标准溶液 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0、6.0 mL，分别置于 10 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。按 1.2 色谱条件调整好仪器后，取标准系列各浓度 20 μmL 分别进样，结果见表 1；精密称取间氯苯酚 0.100 0 g (精确至 0.000 2 g)，用同样方法处理，结果见表 2。

表 1 间苯二酚外标标准曲线

Table 1 The standard curve of resorcinol

(间苯二酚) 峰面积		(间苯二酚) 峰面积	
/ (μg/mL)	/ (μV·s)	/ (μg/mL)	/ (μV·s)
20	14 992 336	25	18 073 355
30	20 627 233	35	23 638 004
40	27 293 964	50	33 124 989
60	40 507 500		

表 2 间氯苯酚外标准曲线

Table 2 The standard curve of m - chlorophenol

(间氯苯酚) 峰面积		(间氯苯酚) 峰面积	
/ (μg/mL)	/ (μV·s)	/ (μg/mL)	/ (μV·s)
20	9 948 424	25	16 566 245
30	18 685 217	35	19 028 490
40	20 730 900	50	26 019 100
60	31 435 452		

表 1、表 2 的结果表明间苯二酚质量浓度在 20 ~ 60 μg/mL 浓度范围内, 间氯苯酚在 40 ~ 60 μg/mL 浓度范围内, 与峰面积存在着良好的线性关系。以峰面积与浓度 (μg/mL) 进行线性回归, 间苯二酚在 20 ~ 60 μg/mL 范围内的回归方程为 $Y = 1\,947\,100 + 6\,331\,830 X$, $r = 0.998\,84$; 间氯苯酚在 40 ~ 60 μg/mL 浓度范围内的回归方程为 $Y = -699\,562.666\,67 + 5\,352\,280 X$, $r = 0.999\,98$ 。

2.5 仪器及样品稳定性

配制一定浓度的间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯混合溶液, 重复进样 5 次, 测得结果列于表 3 中。从表 3 中变异系数 (或相对标准偏差值)^[9]可知仪器稳定性良好。

表 3 重复进样差异表

mV

Table 3 Differences of repeated sampling

mV

试验次数	间苯二酚峰高值	间氯苯酚峰高值	间二氯苯峰高值
1	33 224 936	25 919 345	18 079 387
2	33 127 689	26 035 500	17 963 845
3	33 024 974	26 015 356	18 170 439
4	32 924 236	25 989 384	18 194 805
5	33 153 953	26 106 943	18 093 484
变异系数/ %	0.36	0.26	0.50

分别配制一定质量浓度的邻、间、对苯二酚标准溶液, 隔 1 h 进 1 次样, 测 4 次, 结果如表 4。

表 4 样品日内差异表

mV

Table 4 Differences of repeated sampling in one day

mV

试验次数	间苯二酚峰高值	间氯苯酚峰高值	间二氯苯峰高值
1	16 182 734	19 029 387	13 827 340
2	16 309 384	20 192 834	13 293 049
3	16 293 846	20 938 847	13 838 494
4	15 982 938	21 073 848	13 623 734
变异系数/ %	0.93	4.60	1.90

由表 4 可知, 样品在 4 h 内变异系数满足分析要求。

2.6 回收率试验

分别取间苯二酚、间氯苯酚适量, 精密称定, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

再精密吸取 1 mL, 置于 25 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 在所选定的色谱条件下进行分析测定。将测得的峰面积代入标准曲线计算回收率^[10], 结果详见表 5。

表 5 回收率试验结果

Table 5 Determination results of recovery

	加入量	测定	平均测定	平均回收	$R_{s,d}$
	/ g	次数	值/ g	率/ %	/ %
间苯二酚	0.102 3	7	0.106 7	104.30	4.66
	0.120 4	7	0.117 2	97.34	3.37
	0.151 7	7	0.145 3	95.72	3.96
间氯苯酚	0.101 5	7	0.097 9	96.47	5.22
	0.122 4	7	0.127 3	104.00	5.38
	0.150 6	7	0.160 9	106.84	2.99

3 结 论

本文对同时测定间苯二酚、间氯苯酚、间二氯苯色谱试验条件进行了系统的研究, 试验结果表明: 用高效液相色谱仪选择 V (异丙醇) V (水) = 80 : 20 作流动相, 流速为 0.5 mL/min, 以 273 nm 作为测定波长, 测定数据重复性好, 显著性高, 变异系数满足分析要求。

参考文献:

- [1] 张培毅. 间苯二酚合成技术与市场分析 [J]. 化工进展, 2005, 24 (7): 814 - 815.
- [2] 李德增. 间氯苯酚合成的探索 [J]. 天津化工, 1996, (3): 16 - 17.
- [3] 陈军, 陈燕华, 刁雨辉, 等. 双波长分光光度法测定复方间苯二酚洗剂中间苯二酚的含量 [J]. 中国药房, 2003, 14 (6): 362 - 363.
- [4] 申华莉, 许崇峰, 黄珍玉, 等. 薄池吸收宽带紫外光度检测器的研制 [J]. 分析化学, 2003, 31 (6): 755 - 759.
- [5] 张建丽, 翟孝瑜, 李海燕. 间苯二酚纯度测定 [J]. 河南纺织高等专科学校学报, 2006, 18 (3): 21 - 23.
- [6] 王雪明, 鲍燕燕, 稽杨. 高效液相色谱法测定卡氏涂剂中间苯二酚和苯酚的含量 [J]. 药物分析杂志, 1998, 18 (6): 406 - 407.
- [7] 李淑军, 余煜棉. 同时测定邻、间、对苯二酚色谱试验条件研究 [J]. 福建分析测试, 2006, 15 (3): 16 - 19.
- [8] 王桂丽. 高效液相色谱法测定邻苯二酚纯度 [J]. 分析测试技术与仪器, 2000, 6 (1): 39 - 41.
- [9] 鲁萍, 孔黎明, 吴俊. 高效液相色谱法同时分析水中酚类混合物 [J]. 扬州大学学报 (自然科学版), 2004, 7 (4): 24 - 26.
- [10] 王坚民, 李燕. 化妆品中苯二酚同分异构体的分离 - 高效液相色谱法 [J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10 (5): 561 - 56.